

PCT/JP 2004/011788

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.08.2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 8 0 9 3 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 1 8 0 9 3 9]

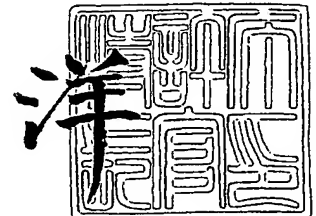
出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 4 3 3 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 P04-0059
【提出日】 平成16年 6月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 5/22
C09K 3/00

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 フィルム
開発研究所 堅田フィルムセンター内
【氏名】 尾道 晋哉

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 フィルム
開発研究所 堅田フィルムセンター内
【氏名】 上坂 佐

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 フィルム
開発研究所 堅田フィルムセンター内
【氏名】 多喜 博

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 フィルム
開発研究所 堅田フィルムセンター内
【氏名】 森 憲一

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋小網町17番9号 東洋紡績株式会社 東京
支社内
【氏名】 黒岩 晴信

【特許出願人】
【識別番号】 000003160
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代理人】
【識別番号】 100075409
【弁理士】
【氏名又は名称】 植木 久一
【電話番号】 06-6341-3431
【連絡先】 担当

【選任した代理人】
【識別番号】 100115082
【弁理士】
【氏名又は名称】 菅河 忠志

【選任した代理人】
【識別番号】 100125184
【弁理士】
【氏名又は名称】 二口 治

【選任した代理人】
【識別番号】 100125243
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 浩彰

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-173264

【出願日】 平成15年 6月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006596

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0408217

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材フィルムの少なくとも片面に、接着性改質層を介して近赤外線吸収層が形成された近赤外線吸収フィルムであって、

前記接着性改質層は、酸価が 200 eq/t 以上の接着性改質樹脂を主成分とするものであり、

前記近赤外線吸収層は、少なくとも 2 種の近赤外線吸収色素とバインダー樹脂を主成分とするものであることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【請求項 2】

上記接着性改質樹脂は、ポリエステル系樹脂に、少なくとも 1 つの二重結合を有する酸無水物がグラフトされてなるポリエステル系グラフト共重合体である請求項 1 に記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 3】

上記近赤外線吸収色素の少なくとも 1 種はジイモニウム塩系化合物であり、上記バインダー樹脂に対するジイモニウム塩系化合物の含有量が 7 質量% 以下である請求項 3 に記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 4】

上記近赤外線吸収層は、さらに、HLB が 2 ～ 12 の界面活性剤を 0.01 ～ 2.0 質量% 含むものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 5】

上記基材フィルムは、さらに、紫外線吸収剤を含むものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 6】

上記近赤外線吸収フィルムは、450 ～ 650 nm の波長域の光の透過率が 55 % 以上であり、且つ 820 ～ 1100 nm の波長域の光の透過率が 20 % 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 7】

上記近赤外線吸収層は、さらに波長 550 ～ 620 nm の範囲に極大吸収を有する色補正色素を含有し、550 ～ 600 nm の波長域の光の透過率が 10 ～ 60 % であり、且つ 820 ～ 1100 nm の波長域における光の透過率が 20 % 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 8】

下式 (1) で表される透過率の変化量 V (%) の最大値が 7 % 以下である請求項 6 または 7 に記載の近赤外線吸収フィルム。

$$V = 100 \times |T_0(WL) - T_1(WL)| / T_0(WL) \quad \dots (1)$$

ここで、 $T_0(WL)$ および $T_1(WL)$ は、波長 WL でのフィルムの透過率であり、温度 60 °C、相対湿度 95 % で 500 時間保管前 ($T_0(WL)$)、および該保管後 ($T_1(WL)$) に測定される値を意味し、 WL は 450 nm ～ 1100 nm の各波長を表す。

【請求項 9】

下式 (2) で表される $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 b^* の差 Δb^* が -3 ～ 3 である請求項 6 または 7 に記載の近赤外線吸収フィルム。

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad \dots (2)$$

ここで、 b^*_0 および b^*_1 は、透過光により求められるフィルムの b^* であり、温度 60 °C、相対湿度 95 % で 500 時間保管前 (b^*_0)、および該保管後 (b^*_1) に測定される値を表す。

【請求項 10】

さらに粘着剤層、紫外線吸収層、電磁波遮断層、ハードコート層、反射防止層のうち、少なくとも 1 種の機能性付与層が設けられているものである請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項 11】

基材フィルムの少なくとも片面に、酸価が 200 eq/t 以上の接着性改質樹脂が主成分である接着性改質層を介して近赤外線吸収層が形成された近赤外線吸収フィルムの製造方法であって、

上記基材フィルムの少なくとも片面に上記接着性改質層を形成する工程と、

溶剤に、少なくとも 2 種類の近赤外線吸収色素およびバインダー樹脂を分散または溶解させて得られた近赤外線吸収層形成用コーティング液を前記接着性改質層に塗布し、次いで乾燥する工程、とを含むことを特徴とする近赤外線吸収フィルムの製造方法。

【請求項 1 2】

前記近赤外線吸収層形成用コーティング液は、さらに HLB が 2 ～ 12 である界面活性剤を前記コーティング液の固形分に対し、0.01 ～ 2.0 質量%含有するものである請求項 1 1 に記載の近赤外線吸収フィルムの製造方法。

【請求項 1 3】

近赤外線吸収層形成用コーティング液を塗布した後の乾燥工程を 2 段階以上の多段に分け、第 1 段目の乾燥工程では、 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ で 10 秒以上 120 秒以下乾燥を行い、第 2 段目以降の最も乾燥温度の高い乾燥工程では、 $80 \sim 180^\circ\text{C}$ で 5 秒以上 60 分以下乾燥を行うものである請求項 1 1 または 1 2 に記載の近赤外線吸収フィルムの製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルムを用いたものであることを特徴とするプラズマディスプレイ用前面フィルター。

【書類名】明細書

【発明の名称】近赤外線吸収フィルムおよびプラズマディスプレイ用前面フィルター

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディスプレイ用フィルターに好適な近赤外線吸収フィルムおよびその製造方法、並びに該フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、近赤外線吸収フィルターには次のようなものが使われてきた。

(1) 燐酸系ガラスに、銅や鉄などの金属イオンを含有したフィルター（例えば、特許文献1、2参照）；

(2) 基板上に屈折率の異なる層を積層し、透過光を干渉させることで特定の波長を透過させる干渉フィルター（例えば、特許文献3、4参照）；

(3) 共重合体に銅イオンを含有するアクリル系樹脂フィルター（例えば、特許文献5参照）。

【0003】

上記(1)のフィルターは、近赤外領域に急峻な吸収が有り、近赤外線遮断率は非常に良好であるが、ガラスであるために加工性に問題があり、光学特性の設計の自由度も狭い。さらに、軽量化が望まれるディスプレイ用としては、ガラスを基材として用いることは好ましくない。また、可視領域の赤色の一部も大きく吸収してしまい、透過色は青色に見える。ディスプレイ用途では色バランスが重視され、このような場合、使用するのに困難となる。

【0004】

上記(2)のフィルター方式の場合、光学特性は自由に設計でき、ほぼ設計と同等のフィルターを製造することが可能であるが、そのためには、屈折率差のある層の積層枚数が非常に多くなり、製造コストが高くなるなどの欠点がある。また、大面積を必要とする場合には、全面積にわたって高い精度の膜厚均一性が要求され、生産性に問題がある。

【0005】

上記(3)のフィルターの場合、樹脂製であるため、上記(1)のフィルターの欠点であった加工性は改善される。しかし、上記(1)のフィルターと同様に光学設計の自由度が低い。また、銅イオンの吸収が小さく、アクリル樹脂に含有できる銅イオン量も限られているため、アクリル樹脂を厚くしなければならず、その結果フィルターの質量の増大が避けられないという欠点がある。また、可視領域の赤色の一部も大きく吸収してしまい、青く見えてしまう問題を抱えている点では上記(1)のフィルターと同様である。

【0006】

また、バインダー樹脂に近赤外線吸収色素を分散させた層を基材フィルム上に積層するフィルターも開発されており、上記(1)～(3)の各フィルターの抱える問題を解決し得るものとして期待が持たれている。

【0007】

ところで、近年、大画面・薄型の次世代ディスプレイとして、プラズマディスプレイに期待が高まってきている。プラズマディスプレイはキセノンガスを放電励起させ、これにより蛍光体を励起させて発色しているが、キセノンガスを放電励起する際に、近赤外線も発生する。この近赤外線による外部のリモコン機器などの誤作動の問題が指摘されている。

【0008】

この対策として、プラズマディスプレイの前面に近赤外線吸収フィルターを設置し、プラズマディスプレイからの近赤外線の放射を低減する技術が検討されている。特に、バインダー樹脂中に近赤外線吸収色素を分散させた近赤外線吸収層を基材フィルム上に積層した近赤外線吸収フィルムは、上記のように軽量化、加工性、コストの点で好適であり、こ

のような近赤外線吸収フィルムをプラズマディスプレイの前面に設置する前面フィルターとして用いることが提案されている（例えば、特許文献6、7、8参照）。

【0009】

しかしながら、上記の如き近赤外線吸収層を基材フィルム上に積層した近赤外線吸収フィルムは、耐熱性や耐湿性に劣る場合が多い。すなわち、このような近赤外線吸収フィルムを高温高湿下で保管した場合には、近赤外線吸収色素が変性してしまう場合がある。その結果、フィルムの分光特性や色調が変化してしまうことがある。さらに、近赤外線の吸収が不十分になることが多い。特に、ディスプレイ用途に用いられる場合には、色合いが重視されることから、色調を安定化させて近赤外線吸収色素の変性を抑制することは重要である。色調を安定化させるためには、色素を安定化させることが必要となるが、上記従来の方法では、色素を安定化させるための解決策は何ら見出されていない。

【0010】

このような問題に対し、本発明者らは、高温高湿下に長時間放置しても透過率曲線の変化の小さい近赤外線吸収フィルターを開発した（特許文献9参照）。しかしながら、ディスプレイ用近赤外線吸収フィルターの耐久性の要求性能はさらに高まっており、分光特性や色調の変化がさらに小さなフィルターが強く要望されるようになってきた。すなわち、色素の安定性をさらに向上させる技術が新たに必要となっているのである。

【特許文献1】特開昭60-235740号公報

【特許文献2】特開昭62-153144号公報

【特許文献3】特開昭55-21091号公報

【特許文献4】特開昭59-184745号公報

【特許文献5】特開平6-324213号公報

【特許文献6】特開平9-23014号公報

【特許文献7】特開平10-78509号公報

【特許文献8】国際公開第97/38855号パンフレット

【特許文献9】特開平11-316309号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温高湿下に長時間放置しても分光特性および色調の変化が小さい近赤外線吸収フィルムおよびその製造方法、該フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターを提供することにある。また、本発明では、近年のディスプレイの高画質化に対応することのできる外観に高度に優れた近赤外線吸収フィルムやプラズマディスプレイ用前面フィルターを提供することを目的とし、これらのための製造方法の確立をも課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成し得た本発明の近赤外線吸収フィルムは、基材フィルムの少なくとも片面に、接着性改質層を介して近赤外線吸収層が形成された近赤外線吸収フィルムであって、前記接着性改質層は、酸価が 200 eq/t 以上の接着性改質樹脂を主成分とするものであり、前記近赤外線吸収層は、少なくとも2種の近赤外線吸収色素とバインダー樹脂を主成分とするものであるところに要旨を有するものである。なお、本発明でいう「フィルム」は、所謂「シート」も含む概念である。上記接着性改質樹脂は、ポリエステル系樹脂に、少なくとも1つの二重結合を有する酸無水物がグラフトされてなるポリエステル系グラフト共重合体であることが推奨される。

【0013】

上記近赤外線吸収層の近赤外線吸収色素の少なくとも1種はジイモニウム塩系化合物であり、上記バインダー樹脂に対するジイモニウム塩系化合物の含有量が7質量%以下であることが推奨される。また、近赤外線吸収層には、さらに、HLBが2～12の界面活性剤を0.01～2.0質量%含ませることが好ましい。

【0014】

上記近赤外線吸収フィルムは、450～650 nmの波長域の光の透過率が55%以上であり、且つ820～1100 nmの波長域の光の透過率が20%以下であることが好ましい。また、近赤外線吸収層が、さらに波長550～620 nmの範囲に極大吸収を有する色補正色素を含有し、550～600 nmの波長域の光の透過率が10～60%であり、且つ820～1100 nmの波長域における光の透過率が20%以下である構成が推奨される。

【0015】

これらの場合において、下式(1)で表される透過率の変化量V(%)の最大値が7%以下であることが望ましい。

$$V = 100 \times |T_0(WL) - T_1(WL)| / T_0(WL) \quad \dots (1)$$

ここで、 $T_0(WL)$ および $T_1(WL)$ は、波長WLでのフィルムの透過率であり、温度60℃、相対湿度95%で500時間保管前($T_0(WL)$)、および該保管後($T_1(WL)$)に測定される値を意味し、WLは450 nm～1100 nmの各波長を表す。

【0016】

さらに、上記近赤外線吸収フィルムは、下式(2)で表される $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 b^* の差 Δb^* が-3～3であることが推奨される。

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad \dots (2)$$

ここで、 b^*_0 および b^*_1 は、透過光により求められるフィルムの b^* であり、温度60℃、相対湿度95%で500時間保管前(b^*_0)、および該保管後(b^*_1)に測定される値を表す。

【0017】

また、本発明の近赤外線吸収フィルムには、上記の構成に、さらに粘着剤層、紫外線吸収層、電磁波遮断層、ハードコート層、反射防止層のうち、少なくとも1種の機能性付与層が設けられているものも包含される。

【0018】

本発明の近赤外線吸収フィルムの製造方法においては、基材フィルムの少なくとも片面に接着性改質層を形成する工程と、溶剤に、少なくとも2種類の近赤外線吸収色素およびバインダー樹脂を分散または溶解させて得られた近赤外線吸収層形成用コーティング液を前記接着性改質層に塗布し、次いで乾燥する工程、とを含むところに要旨を有する。前記近赤外線吸収層形成用コーティング液には、さらに、HLBが2～12である界面活性剤を、前記コーティング液の固形分に対し0.01～2.0質量%配合しておくことが好ましい。乾燥工程は、2段階以上の多段に分け、第1段階目の乾燥工程では、30～80℃で10秒以上120秒以下乾燥を行い、第2段階目以降の最も乾燥温度の高い乾燥工程では、80～180℃で5秒以上60分以下乾燥を行うものであることが好ましい。

【0019】

この他、上記本発明の近赤外線吸収フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターも、本発明に包含される。

【発明の効果】

【0020】

本発明の近赤外線吸収フィルムは、特定の酸価を有する接着性改質樹脂を主成分とする接着性改質層を介して近赤外線吸収層が形成されているため、高温高湿下に長時間放置後においても、分光特性や色調の変化が小さい。また、樹脂を主たる構成素材としているため、加工性に優れ、軽量で、コストも低く抑えることができる。また、少なくとも2種類の近赤外線吸収色素を選択することにより、近赤外線領域の吸収能を大きくすると共に、可視光線領域の透過率も大きくすることができる。したがって、本発明の近赤外線吸収フィルムは、ディスプレイ用途、特にプラズマディスプレイの前面に設置する近赤外線吸収フィルターに好適である。加えて、特定のHLBを有する界面活性剤を近赤外線吸収層形成用コーティング液に含有させること、さらに、温度の異なる乾燥工程を多段階含む乾燥方法を用いることにより、高度に優れた外観を有する近赤外線吸収フィルムを得ることが

できた。よって、近年のディスプレイの高画質化の要求にも充分対応することができるようになった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明者らは、基材フィルム上に接着性改質層を介して近赤外線吸収層を有する近赤外線吸収フィルムについて、高温高湿下に放置した場合の分光特性や色調の変化を抑制する観点から鋭意検討を重ねてきた。

【0022】

これまでの、近赤外線吸収色素を含有する近赤外線吸収層の構成と、該近赤外線吸収色素の安定性との関係に、特に着目してきたが、上記のような構成の近赤外線吸収フィルムにおいては、近赤外線吸収層に隣接する接着性改質層の構成によっては、該近赤外線吸収層に含まれる近赤外線吸収色素の安定性が大きく損なわれるといった新たな知見を得、該色素の安定性を高めうる接着性改質層の構成を見出し、本発明の完成に至ったのである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】

〔基材フィルム〕

本発明の近赤外線吸収フィルム（以下、単に「フィルム」という場合がある）の基材フィルムとしては、透明性の高いものが得られる点や、コスト、取り扱い性の容易さの点から、プラスチックフィルムが好ましい。具体的には、ポリエステル系、アクリル系、セルロース系、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレンや、その他の共重合タイプのもの）、ポリ塩化ビニル系、ポリカーボネート、フェノール系、ウレタン系、の各種樹脂フィルムなどが挙げられる。中でもポリエステル系樹脂フィルムが好ましく、特にポリエチレンテレフタレート（PET）から形成される二軸延伸フィルムが、機械的強度、耐熱性、耐薬品性などの点で好適である。

【0024】

基材フィルムの厚みは、特に限定されないが、例えば10～300 μ m（より好ましくは25～250 μ m）であることが一般的である。

【0025】

二軸延伸PETフィルムは、例えば、以下の製造方法により得られる。なお、下記の製造方法は、本発明の近赤外線吸収フィルムに好適な基材フィルムである二軸延伸PETフィルムを製造する上での代表例に過ぎず、本発明のフィルムに用いられる基材フィルムが、下記方法によって製造されたものに限定される訳ではない。

【0026】

PET樹脂ペレットを十分に減圧乾燥した後、押出機に供給し、Tダイから約280℃の熔融PET樹脂をシート状に押出し、回転冷却ロールを用い、静電印加法によって該シート状熔融PET樹脂を冷却固化させて未延伸PETフィルムとする。この未延伸PETフィルムは単層構成でもよく、共押出法による複層構成でも構わない。

【0027】

なお、高度な透明性が要求される用途、例えば光学ディスプレイ用途などでは、透明性とハンドリング性（滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き上げ性など）を両立させるために、基材フィルム中には不活性粒子（無機粒子や耐熱性高分子粒子）を含有させず、後述の接着性改質層にのみ該粒子を含有させることが望ましい。

【0028】

上記の未延伸PETフィルムを、80～120℃に加熱したロールで長手方向に2.5～5.0倍に延伸して一軸延伸PETフィルムとする。さらに一軸延伸フィルムの端部をクリップで把持し、70～140℃に加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に2.5～5.0倍に延伸する。引き続き160～240度の熱処理ゾーンに導いて1～60秒間熱処理し、結晶化を完了させて二軸延伸PETフィルムとする。

【0029】

なお、基材フィルムが二軸延伸フィルムの場合、未延伸または一軸延伸フィルムに接着

性改質層を形成するための組成物を塗布し、接着性改質層を形成する段階で延伸・熱固定を施す方法（所謂インラインコート法）を採用してもよい（後述する）。

【0030】

後述する近赤外線吸収色素の中には、太陽光線の中に含まれる紫外線により分解を促進されるものがあるため、近赤外線吸収フィルムの基材フィルムとして、紫外線をカットする機能（耐光性）を有する基材フィルムを用い、近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収層をディスプレイ側に配置したフィルター構成にすることが好ましい。

【0031】

基材フィルムに耐光性を付与するためには、基材フィルム中に紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤が挙げられるが、透明性の観点から有機系紫外線吸収剤が好ましい。有機系紫外線吸収剤としては、公知のものがいずれも使用できるが、中でもベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、環状イミノエステルが好適であり、特に耐熱性の点から環状イミノエステルが好ましい。また、前記の紫外線吸収剤を2種以上併用してもよい。さらに、前記紫外線吸収性基を有するモノマーとビニルモノマーとの共重合物である紫外線吸収性樹脂をフィルム用樹脂にブレンドして、あるいは単独で使用してもよい。紫外線吸収性樹脂を用いると、フィルムへのブリードアウトが低減されるので、近赤外線吸収層や必要に応じて設けられるハードコート層との密着性が高まるからである。

【0032】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシヘキシル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-ニトロ-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0033】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5, 5'-ジスルホベンゾフェノン・2ナトリウム塩などが挙げられる。

【0034】

環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ピフェニル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2

-p-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-m-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ベンゾイルフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-o-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-シクロヘキシル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p- (又はm-) フタルイミドフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2, 2'- (1, 4-フェニレン) ビス (4H-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン) 2, 2'-ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-エチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-テトラメチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-デカメチレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'- (4, 4'-ジフェニレン) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'- (2, 6-又は1, 5-ナフタレン) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'- (2-メチル-p-フェニレン) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'- (2-ニトロ-p-フェニレン) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'- (2-クロロ-p-フェニレン) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'- (1, 4-シクロヘキシル) ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1, 3, 5-トリ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル) ベンゼン等が挙げられる。

【0035】

また、1, 3, 5-トリ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル) ナフタレン、および2, 4, 6-トリ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル) ナフタレン、2, 8-ジメチル-4H, 6H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 6-ジオン、2, 7-ジメチル-4H, 9H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 9-ジオン、2, 8-ジフェニル-4H, 8H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 6-ジオン、2, 7-ジフェニル-4H, 9H-ベンゾ (1, 2-d; 5, 4-d') ビス- (1, 3)-オキサジン-4, 6-ジオン、6, 6'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-メチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-エチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-エチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ブチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-ブチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-オキシビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-オキシビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-スルホニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-スルホニルビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-カルボニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 6'-カルボニルビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-メチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-エチレンビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-オキシビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-スルホニルビス (2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス (2-メチル-4H, 3, 1

ーベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)なども、環状イミノエステル系紫外線吸収剤として使用可能である。

【0036】

前記紫外線吸収剤は熱分解開始温度が290℃以上であることが、基材フィルムの製膜時の工程汚染を少なくする上で好ましい。熱分解開始温度が290℃未満の紫外線吸収剤を含有するポリエステルを熔融し、シート状に回転冷却ロールに押出した際に、紫外線吸収剤の分解物が前記ロールに付着し、次いでフィルムに再付着して、フィルムにキズがつき、光学的な欠点となりやすいため好ましくない。

【0037】

基材フィルムに紫外線吸収剤を含有させる方法としては、例えば、予め混練押出機を用い、乾燥させた紫外線吸収剤とポリエステル原料とをブレンドし、紫外線吸収剤の含有量の多いマスターバッチを作製し、次いで基材フィルム製膜時に所定の該マスターバッチとポリエステル原料を混合したものをフィルム原料として使用する方法が好適である。

【0038】

このとき、マスターバッチ中の紫外線吸収剤の含有量は、紫外線吸収剤を均一に分散させ、且つ経済的に配合するために、5～30質量%の範囲とすることが好ましい。マスターバッチを作製する方法として、例えば、一軸または二軸の混練押出機を用い、押出温度をポリエステル原料の融点以上290℃未満とし、押出し時の滞留時間を1～15分間とすることが好ましい。押出温度が290℃以上では、紫外線吸収剤の熱分解にともなう減量が大きくなり、マスターバッチの粘度低下が大きくなる傾向がある。押出時間が1分未満では、ポリエステル中に紫外線吸収剤を均一に混合することが困難となりやすい。また、マスターバッチ中には、必要に応じて、熱安定剤、色調調整剤、帯電防止剤を添加しても良い。

【0039】

〔接着性改質層〕

本発明の近赤外線吸収フィルムに形成されている接着性改質層は、酸価が200eq/t以上の接着性改質樹脂を主成分とするものである。ここで、「主成分」というのは、層のうち80質量%以上が接着性改質樹脂であることを意味する。なお、樹脂以外の成分としては、後述する不活性粒子や各種添加剤が挙げられる。

【0040】

本発明者らの検討の結果、近赤外線吸収層が含有する近赤外線吸収色素の安定性と、接着性改質層を形成するための接着性改質樹脂の酸価には、密接な関係が存在することが判明した。すなわち、酸価が200eq/t以上の接着性改質樹脂を用いて接着性改質層を形成した場合には、近赤外線吸収層中の近赤外線吸収色素の変性が抑制され、フィルムの分光特性や色調の変化が抑えられるのである。

【0041】

その理由は定かではないが、酸価の大きな接着性改質樹脂を用いた場合、接着性改質層の架橋密度を高めることが可能であるため(後述する)、該接着性改質層の成分と近赤外線吸収層の成分の混ざり合いを、これらの層の界面近傍のみに抑えることができる。その結果、近赤外線吸収色素の安定性が向上する。接着性改質層成分と近赤外線吸収層成分が必要以上に混ざり合うと、接着性改質層成分が近赤外線吸収色素を変性させるため、近赤外線吸収色素の安定性が低下する。特に高温、高湿下ではこのような影響が大きくなるため、近赤外線吸収色素の安定性は、より低下してしまう。本発明に係る接着性改質層では、上記のような現象を抑制し得るため、近赤外線吸収色素の安定性の向上を達成できているものと考えている。

【0042】

よって、上記接着性改質樹脂の酸価が200eq/tを下回る場合には、フィルムを高

温高湿下に長時間放置した場合に、近赤外線吸収層中の近赤外線吸収色素の安定性が低下して、フィルムの分光特性や色調が変化してしまう。また、接着性改質層は、基材フィルムと近赤外線吸収層との接着層としての役割を担うものであるが、接着性改質樹脂の酸価が 200 eq/t を下回る場合では、該基材フィルムと近赤外線吸収層との接着性が不十分となる。より好ましい接着性改質樹脂の酸価は、 500 eq/t 以上、さらに好ましくは 900 eq/t 以上である。また、接着性改質樹脂の酸価は、 10000 eq/t 以下であることが望ましい。

【0043】

なお、接着性改質樹脂の酸価は、接着性改質樹脂を加熱・減圧下で乾燥させた後、適切な溶媒に溶解させ、指示薬の存在下、アルカリ溶液で滴定を行い、樹脂： 10^6 g (1 t) 当たりの当量 (eq/t) に換算して求めた値である。判定用の指示薬としては、フェノールフタレインなどが使用できる。

【0044】

上記の接着性改質樹脂は、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂などの樹脂に、カルボキシル基などの酸基を有するユニットを導入し、樹脂中の酸基の組成比を制御することによって得ることができる。中でも、ポリエステル系樹脂に、少なくとも1つの二重結合を有する酸無水物がグラフトされてなるポリエステル系グラフト共重合体が好適に用いられる。

【0045】

上記ポリエステル系グラフト共重合体とは、全てのポリエステル系樹脂分子に上述の酸無水物がグラフト共重合されている態様から、ポリエステル系樹脂に該酸無水物がグラフトされてなるグラフト共重合分子と、該酸無水物がグラフトされていない未反応のポリエステル系樹脂分子との混合物の態様までを含む。

【0046】

上記ポリエステル系グラフト共重合体は、ポリエステル系樹脂中に上記酸無水物に由来するユニットが導入されており、該ユニットの作用によって樹脂分子間に架橋を形成することができる。すなわち、例えば、上記ポリエステル系グラフト共重合体を主成分とする塗布液を調製した場合、樹脂中の酸無水物基は、該組成物中で加水分解などによりカルボキシル基に変化する。その後、塗布液を基材フィルムに塗布などし、乾燥などを行って接着性改質層を形成する際に与える熱履歴によって、接着性改質樹脂分子間で酸無水物基を形成したり、他の分子が有する活性水素基を引き抜いてエステル基などを生成するなどして、接着性改質樹脂分子間に架橋を形成する。

【0047】

接着性改質層中で、上記架橋が形成されることにより、該層の耐水性が向上し、結果として該層に隣接する近赤外線吸収層が有する近赤外線吸収色素の安定性が向上する。また、接着性改質層中で上記架橋が形成された場合、接着性改質層成分と近赤外線吸収層成分の混ざり合いを、これらの層の界面近傍のみに抑えることが可能となるが、これによっても近赤外線吸収色素の安定性が向上する。接着性改質層成分と近赤外線吸収層成分とが必要以上に混ざり合うと、該接着性改質層成分が近赤外線吸収色素に影響を及ぼし、該色素の安定性が低下する場合があるからである。さらに、上記架橋が形成されることで、近赤外線吸収層と基材フィルムの密着性をより高め得るという効果も得ることができる。

【0048】

上記の通り、接着性改質層を形成するための接着性改質樹脂では、酸無水物基などの酸基が架橋点となり得るため、これらの官能基量を増大させることで、接着性改質層の架橋密度を高めることができる。接着性改質樹脂中の酸基の量が増大すれば、その酸価も増大するため、本発明では、接着性改質樹脂の酸価を定めることで、特に近赤外線吸収色素の変性を抑制し得る程度に接着性改質層の架橋密度を確保することとしている。

【0049】

上記ポリエステル系グラフト共重合体に用いられるポリエステル系樹脂としては、公知のジカルボン酸（酸無水物を含む）などの酸成分と、公知のグリコールなどのアルコール

成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとするポリエステル系樹脂が挙げられる。

【0050】

上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物などの脂環族ジカルボン酸；などが挙げられる。これらのジカルボン酸は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0051】

また、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)などの多価カルボン酸や、重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸を一部併用してもよい。重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などの α , β -不飽和ジカルボン酸；2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和二重結合を有する脂環族ジカルボン酸；などが挙げられる。

【0052】

上記グリコール成分としては、炭素数2～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコールなどが挙げられる。

【0053】

炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパングジオール、1, 3-プロパングジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナングジオール、2-エチル-2-ブチルプロパングジオールなどが挙げられる。また、炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

【0054】

エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物[例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなど]、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが例示できる。

【0055】

また、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールを一部併用してもよい。

【0056】

上記ポリエステル系樹脂の合成法は特に限定されず、上述のジカルボン酸やグリコールなどを、常法により熔融重合することで合成できる。なお、上記ポリエステル系樹脂においては、酸成分由来の成分100モル%中、芳香族ジカルボン酸由来の成分が30モル%以上であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸由来の成分量が30モル%を下回る場合には、ポリエステル系樹脂の加水分解性が顕著となり、経時的に接着性改質層と基材フィルムとの密着性が低下する傾向にあることから、好ましくない。

【0057】

なお、上述の重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸を用いる場合には、全酸成分100モル%中、10モル%以下とすることが好ましい。また、上述の多価カルボン酸や多価アルコールを用いる場合には、全酸成分100モル%中、多価カルボン酸を5モル%以下(より好ましくは3モル%以下)、全アルコール成分中、多価アルコールを5モル%

以下（より好ましくは3モル%以下）とすることが推奨される。重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸や、多価カルボン酸、多価アルコールの量が上記範囲を超える場合には、ポリエステル系樹脂の重合の際や後述のグラフト反応の際にゲル化が生じ易くなり、好ましくない。

【0058】

上記ポリエステル系グラフト共重合体に用いられる「少なくとも1つの二重結合を有する酸無水物」としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸の無水物；2，5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和二重結合を有する脂環族ジカルボン酸の無水物；などが挙げられる。また、上記ポリエステル系グラフト共重合体には、上述の酸無水物以外にも、他の重合性不飽和単量体がグラフトされていても構わない。

【0059】

他の重合性不飽和単量体としては、フマル酸、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸のモノエステルまたはジエステル；マレイン酸、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどのマレイン酸のモノエステルまたはジエステル；イタコン酸、イタコン酸のモノエステルまたはジエステル；フェニルマレイミドなどのマレイミドなど；スチレン、 α -メチルスチレン、 ϵ -ブチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレンとその誘導体；ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 ϵ -ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基など）などのアクリル系単量体；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有アクリル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチルメタクリルアミド、 N -メチルアクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミド、 N ， N -ジメチロールアクリルアミド、 N -メトキシメチルアクリルアミド、 N -メトキシメチルメタクリルアミド、 N -フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有アクリル系単量体； N ， N -ジエチルアミノエチルアクリレート、 N ， N -ジエチルアミノエチルメタクリレートのアミノ基含有アクリル系単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有アクリル系単量体アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）などのカルボキシル基またはその塩を含有するアクリル系単量体；などが例示できる。

【0060】

本発明のフィルムにおいて、接着性改質層は、上記の接着性改質樹脂を含む塗布液を用い、塗布法によって基材フィルム上に形成することが好ましい。接着性改質層を形成するために用いられる塗布液は、上記の接着性改質樹脂を含み、さらに水、あるいは水と水性溶媒との混合液を構成成分とするものが好ましい。この塗布液中では、接着性改質樹脂は溶解しているか、または分散体（所謂エマルジョン）として存在している。

【0061】

なお、塗布液中の接着性改質樹脂量（固形分濃度）は、3～35質量%であることが好ましく、7～15質量%であることがより好ましい。接着性改質樹脂を上記範囲で含有する塗布液を使用することで、接着性改質層を良好に形成することができる。

【0062】

上記の水性溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類が好適であり、塗布液に対し、50質量%未満の範囲で含有していてもよい。また、塗布液に対し、10質量%未満の範囲であれば、上記アルコール類以外の有機溶媒を、溶解可能な範囲で混合してもよい。ただし、塗布液中のアルコール類とアルコール類以外の有機溶媒との合計量は、50質量%未満とすることが望ましい。

【0063】

アルコール類を含む有機溶媒を上記範囲内で含有することで、塗布液を基材フィルムに塗布・乾燥する際に乾燥性が向上すると共に、水のみを使用する場合に比べ、接着性改質層の外観が向上するといった効果がある。ただし、アルコール類を含む有機溶媒の含有量が上記範囲を超える場合には、溶媒の蒸発速度が速くなりすぎ、塗布液の塗工中に該組成物の濃度変化が生じ、塗布液の粘度が上昇する結果、塗工性が低下する傾向にある。そのため、接着性改質層の外観不良が起り易くなる。さらに、環境面や作業者の健康面、火災の危険性の面からも好ましくない。

【0064】

また、塗布液は、下記の酸化合物を含有することが特に好ましい。接着性改質樹脂が酸無水物由来のユニットを有する場合、塗布液では、酸無水物基が加水分解によりカルボキシル基となっているが、この酸化合物の作用によって、塗布液の塗工後、乾燥の際に、接着性改質樹脂分子間でのカルボキシル基の酸無水化やエステル基形成反応を促進して、接着性改質層の架橋密度を高めることが可能となる。これにより、基材フィルムとの密着性や、近赤外線吸収色素の変性抑制が高度に達成できる。

【0065】

上記酸化合物としては、接着性改質層形成の際の熱で気化し易く、該層中への残留量が少なく、さらに残留した場合であってもその悪影響が小さなものが好ましく、具体的には低沸点のカルボン酸が推奨される。より具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘプタン酸などが挙げられる。これらの酸化合物の使用量は、接着性改質樹脂に対し、1～10質量%とすることが好ましい。

【0066】

上記塗布液には、基材フィルムへの濡れ性を向上させて、より均一なコーティングを達成するため、公知のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を適量含有させてもよい。

【0067】

また、塗布液には、ハンドリング性、帯電防止性、抗菌性など、他の機能をフィルムに付与する観点から、無機粒子、耐熱性高分子粒子、帯電防止剤、紫外線吸収剤、有機潤滑剤、抗菌剤、光酸化触媒などの添加剤を含有させてもよい。特に、基材フィルム中に不活性粒子が実質的に含有されていない場合には、フィルムのハンドリング性向上を図るべく、無機粒子および／または耐熱性高分子粒子を塗布液に含有させ、接着性改質層表面に凹凸を形成させることが望ましい。さらに、塗布液は、上記の通り水系のものが好適であるため、フィルムの性能向上を狙って、他の水溶性樹脂、水分散性樹脂、エマルジョンなどを前記組成物中に含有させてもよい。

【0068】

接着性改質層は、上記の通り、塗布液を基材フィルム上に塗布し、乾燥することで形成することができる（所謂、オフラインコート法）。また、上述したように、二軸延伸フィルムを基材フィルムに使用する場合では、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布液を塗布し、接着性改質層を形成する段階で延伸・熱固定を施す方法（所謂インラインコート法）を採用してもよい。なお、本発明の効果の面からは、後者のインラインコート法を採用することがより好ましい。塗布液が塗布された基材フィルムを、延伸（例えば横延伸）・熱固定のためにテンターに導き、加熱した際に、その熱によって架橋反応がより進行するため、より安定な接着性改質層を形成することができる。

【0069】

塗布液を基材フィルムに塗布する方法としては、公知の塗布方法が採用可能である。具体的には、リバーシロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ダイコーター法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、パイプドクター法、含浸コート法、カーテンコート法などが挙げられる。これらの方法を単独で、あるいは組み合わせて行うことができる。

【0070】

塗布液の塗布量は、乾燥質量（すなわち、接着性改質層形成後の質量）で0.01～1

g/m^2 であることが好ましい。より好ましくは $0.08 \sim 0.8 \text{ g}/\text{m}^2$ である。塗布液の塗布量が上記範囲を下回る場合は、接着性改質層を設ける効果が不十分となることがある。他方、塗布液の塗布量が上記範囲を超えると、フィルム全体の透過率が低下する場合がある。

【0071】

以下、代表して、インラインコート法による接着性改質層の形成方法を説明する。未延伸または一軸延伸後の基材フィルムに塗布液を塗布し、乾燥する。インラインコート法では、この乾燥工程の際に、水などの溶媒分のみを取り除き、且つ接着性改質層の架橋反応が進行しない温度および時間を選択する必要がある。

【0072】

具体的には、乾燥温度を $70 \sim 140^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、乾燥時間は、塗布液の内容やその塗布量に応じて調整するが、例えば、乾燥温度($^\circ\text{C}$)と乾燥時間(秒)の積を3000以下とすることが好ましい。上記積が3000を超える場合には、延伸前に接着性改質層の架橋反応が始まり、該接着性改質層に割れなどが生じる傾向にあるため、本発明の目的を達成することが困難となる。

【0073】

塗布液の塗布・乾燥後に、延伸を施す。この際の延伸条件は、基材フィルムの素材に応じて適宜選択すればよいが、例えば素材がPETの場合には、基材フィルムの項で上述した延伸条件を採用すればよい。

【0074】

延伸後のフィルムには、通常、 $2 \sim 10\%$ 程度の弛緩処理を施すが、本発明では、接着性改質層の歪が少ない状態、すなわち、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、例えば赤外線ヒーターによって接着性改質層を加熱することが好ましい。その際の加熱は、 $250 \sim 260^\circ\text{C}$ 程度で、 $0.5 \sim 1$ 秒程度と短時間で行うことが望ましい。このような操作を行うことで、接着性改質層中の接着性改質樹脂の架橋がより一層促進され、接着性改質層が一段と強固になり、接着性改質層と基材フィルムとの密着性がさらに良好なものとなる。

【0075】

なお、上記弛緩処理の際の加熱温度または加熱時間が、上述の好適範囲を超える場合は、基材フィルムの結晶化または溶融が生じ易くなり、好ましくない。他方、上記加熱温度または上記加熱時間が、上述の好適範囲を下回ると、接着性改質層の架橋が不十分となる場合があり、接着性改質層と基材フィルムおよび近赤外線吸収層の密着性が不十分となることがある。

【0076】

基材フィルム上に設けられた接着性改質層は、近赤外線吸収層のみならず、各種材料と良好な接着性を有する。また、さらに接着性の向上を目的として、接着性改質層にコロナ放電処理、火災処理、電子線照射などの表面処理を施してもよい。

【0077】

〔近赤外線吸収層〕

本発明のフィルムに係る近赤外線吸収層は、少なくとも2種類の近赤外線吸収色素とバインダー樹脂を主成分とするものである。ここで、「主成分」とは、近赤外線吸収層中、近赤外線色素とバインダー樹脂との総和が80質量%以上であることを意味する。近赤外線色素とバインダー樹脂との総和は、近赤外線吸収層中、85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。

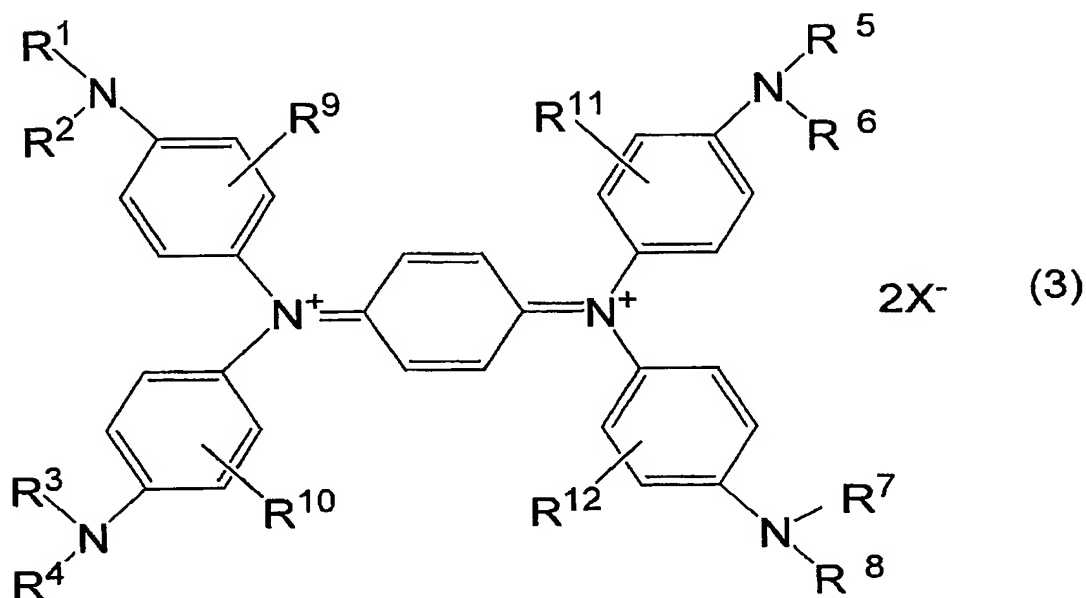
【0078】

本発明のフィルムに用い得る近赤外線吸収色素としては、近赤外線領域に吸収極大を有する色素であれば特に限定されない。しかし、本発明の近赤外線吸収フィルムは、ディスプレイ用途、特にプラズマディスプレイ用途に好適なものであり、近赤外線領域の吸収が大きなことが要求されると共に、可視光線領域の透過率が高いことが好ましく、このような観点から、可視光線領域の透過率が高い色素を選択することが推奨される。具体的には

、下記一般式(3)で示されるジイモニウム塩系化合物と、1種以上の他の近赤外線吸収色素を組み合わせて用いることが好ましい。

【0079】

【化1】



【0080】

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、夫々同一または異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルキニル基を表す。 $R^9 \sim R^{12}$ は、夫々同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基を表す。 $R^1 \sim R^{12}$ で、置換基を結合できるものは置換基を有してもよい。 X^- は陰イオンを表す。)

【0081】

上記一般式(3)の $R^1 \sim R^8$ が(I)アルキル基、(II)アリール基、(III)アルケニル基、(IV)アラルキル基の場合、夫々、以下の基が例示できる。

(I) アルキル基：メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基など。

(II) アリール基：フェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、トリル基、ジエチルアミノフェニル基、ナフチル基など。

(III) アルケニル基：ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基など。

(IV) アラルキル基：ベンジル基、*p*-フルオロベンジル基、*p*-クロロフェニル基、フェニルプロピル基、ナフチルエチル基など。

【0082】

また、上記一般式(3)の $R^9 \sim R^{12}$ の(V)ハロゲン原子、(VI)アミノ基、(VII)アルキル基、(VIII)アルコキシ基としては、夫々、以下の基が例示できる。

(V) ハロゲン原子：フッ素、塩素、臭素など。

(VI) アミノ基：ジエチルアミノ基、ジメチルアミノ基など。

(VII) アルキル基：メチル基、エチル基、プロピル基、トリフルオロメチル基など。

(VIII) アルコキシ基：メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など。

【0083】

また、上記一般式(3)における X^- としては、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸塩イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、ヘ

キサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ビス（トリフルオロメタン）スルホンイオンなどの陰イオンが挙げられる。

【0084】

上記一般式（3）で示されるジイモニウム塩系化合物は、市販品を用いることができる。例えば、Kayasorb IRG-022、IRG-023、IRG-024（以上、日本化薬社製）、CIR-1080、CIR-1081、CIR-1083、CIR-1085（以上、日本カーリット社製）などが好適である。

【0085】

上記のジイモニウム塩系化合物は、近赤外線領域の吸収が大きく、且つ吸収し得る波長域も広く、さらに可視光線領域の透過率も高いという特徴を有している。しかし、ジイモニウム塩系化合物は、高温下や高湿下では変性し易く、近赤外線領域の吸収が小さくなったり、可視光線領域の一部の透過率が低下したり、色調が変化し易いといった性質も有している。しかしながら、本発明では、近赤外線吸収層に隣接する接着性改質層を、酸価が 200 eq/t 以上の接着性改質樹脂を含む塗布液から形成されるものとするすることで、フィルムを高温高湿下に長時間放置した場合に、上記のジイモニウム塩系化合物の変性を抑制することに成功したのである。

【0086】

本発明では、近赤外線吸収層が含有する近赤外線吸収色素は少なくとも2種類であることが必要であるが、このとき、上記のジイモニウム塩系化合物と、該化合物以外の色素を併用することが好ましい。より広い吸収波長領域を確保できるようになるからである。

【0087】

上記のジイモニウム塩系化合物と併用し得る他の近赤外線吸収色素としては、フタロシアニン系化合物、ジチオール金属錯体系化合物、シアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、スクアリウム塩系化合物、ピリリウム塩系化合物、チオペリリウム系化合物、クロコニウム系化合物、インドアニリンキレート系色素、インドナフトールキレート系色素、アゾ系色素、アゾキレート系色素、アミニウム塩系色素、キノン系色素、アントラキノ系色素、ポリメチン系色素、トリフェニルメタン系色素などが挙げられる。

【0088】

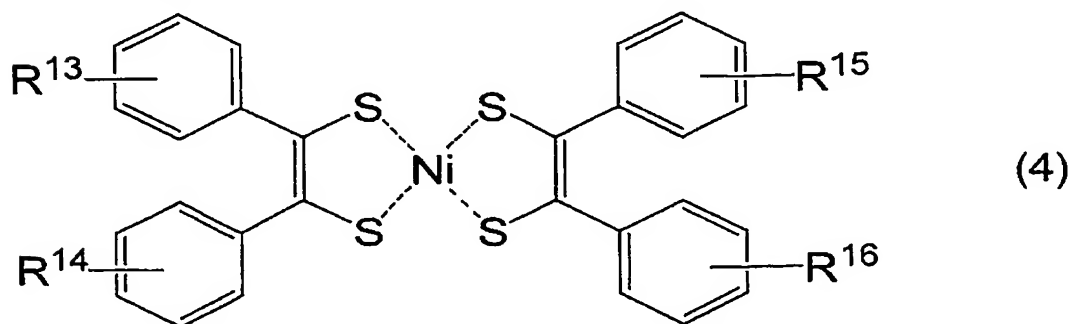
例えば、上記フタロシアニン系化合物は、市販品を用いることができる。具体的には、Excolor IR-1、IR-2、IR-3、IR-4、IR-10、IR-10A、IR-12、IR-14、TXEX-805K、TXEX-809K、TXEX-810K、TXEX-811K、TXEX-812K、TXEX-813K、TXEX-814K（以上、日本触媒社製）、MIR-369、MIR-389（以上、三井化学社製）などが好適なものとして挙げられる。

【0089】

また、上記ジチオール金属錯体系化合物としては、例えば、下記一般式（4）で表される化合物が好適である。

【0090】

【化2】



【0091】

(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、夫々同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基を表す。Mは、ニッケル、銅、コバルト、パラジウム、白金を表す。)

【0092】

上記一般式(4)の $R^{13} \sim R^{16}$ の具体例としては、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-シアノプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシル基；フェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、トリル基、ジエチルアミノフェニル、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、*p*-フルオロベンジル基、*p*-クロロフェニル基、フェニルプロピル基、ナフチルエチル基などのアラルキル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基などのアミノ基；が挙げられる。

【0093】

上記一般式(4)のジチオール金属錯体系化合物としては、例えば、三井化学製：SIR-128、SIR-130、SIR-132、SIR-159などの市販品も好適に用い得る。

【0094】

また、シアニン系化合物としては、旭電化製のTZ-103、TZ-104、TZ-105、TZ-109、TZ-111、TZ-114、日本化薬製のCY-9、CY-10、CY-20、CY-30、山田化学製のIR-301などが好適である。

【0095】

また、本発明の近赤外線吸収フィルムをプラズマディスプレイ用前面フィルターに用いる場合、色バランスを向上させるために、プラズマディスプレイから発光されるネオン光を吸収する色補正色素を近赤外線吸収層に含有させることも可能である。具体的には、550nmから600nmの波長域における光の透過率が10～60%、かつ820nmから1100nmの波長域における光の透過率が20%以下となるように、波長550～620nmの範囲に極大吸収を有する色補正色素を、近赤外線吸収層に特定量含有させることが好ましい。

【0096】

使用できる色補正色素としては、特に制限されないが、吸収の半値巾が60nm以下であるものを選択することが好ましい。さらに好ましい吸収の半値幅は50nm以下である。また、前記の近赤外線吸収色素と相互作用がないか、あるいは小さいことが好ましい。特に好ましい色補正色素としては、シアニン系、ポリメチン系、スクアリリウム塩系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、キノン系、アゾ系、アゾキレート系、アズレニウム系、ピリリウム系、クロコニウム系、インドアニリンキレート系、インドナフトールキレート系、アゾキレート系、ジチオール金属錯体系、ピロメテン系、アゾメチン系、キサテン系、オキソノール系からなる化合物などが挙げられる。これらの色補正色素の中には、前記の近赤外線吸収色素と同じ種類のものがあるが、導入する置換基の種類を選択したり、例えばシアニン系色素では鎖長を調整した色素を用いたりして、波長550～620nmの範囲に極大吸収を付与させることができる。

【0097】

近赤外線吸収層は、上記の近赤外線吸収色素がバインダー樹脂中に分散した形態であることが好ましい。なお、バインダー樹脂に対するジイモニウム塩系化合物の含有量が、7質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。また、バインダー樹脂に対するジイモニウム塩系化合物の含有量の下限値は0.5質量%が好ましく、より好ましい下限は1質量%、さらに好ましい下限は1.5質量%である。

【0098】

バインダー樹脂に対するジイモニウム塩系化合物の含有量が上記範囲を超えると、バインダー樹脂中での近赤外線吸収色素の濃度が大きくなり、該色素間の距離がより短くなる。そのため、近赤外線吸収色素同士、特にジイモニウム塩系化合物と他の色素間での相互作用が生じ易くなる。このような近赤外線吸収フィルムを高温高湿下に放置した場合、上記の相互作用によって色素が変性し、分光特性や色調の変化が生じ易くなる。なお、ジイモニウム塩系化合物以外の色素の含有量は、バインダー樹脂に対し、0.01～10質量%とすることが好ましく、0.05～8質量%とすることがより好ましい。

【0099】

なお、近赤外線吸収色素がバインダー樹脂中に分散した形態の近赤外線吸収層を形成するに当たっては、例えば、近赤外線吸収色素およびバインダー樹脂を溶剤に溶解または分散させたコーティング液を作製し、これを基材フィルム上に形成した接着性改質層表面に塗布・乾燥する方法を採用することが好ましい。

【0100】

近赤外線吸収層に用いるバインダー樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) の高いものが好ましく、具体的には、 T_g が 80～250℃ の範囲にあるものが好適である。 T_g が上記範囲を下回る樹脂をバインダーに用いた場合には、高温高湿下において、近赤外線吸収色素が運動し易いため、該色素同士の相互作用が生じ易く、該色素の変性が顕著となる傾向にある。そのためフィルムの分光特性や色調の変化が生じ易くなる傾向にある。

【0101】

また、例えば、近赤外線吸収層を上記コーティング液を用いて形成する場合には、 T_g が上記範囲を超える樹脂をバインダーに用いると、近赤外線吸収層を塗布・乾燥により形成した際に、溶剤の蒸発効率が悪く、該層中に残留する溶剤量が多くなる傾向にある。その結果、近赤外線吸収層の耐熱性や耐湿性が低下する場合がある。

【0102】

近赤外線吸収層用のバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂などの合成高分子樹脂；ゼラチン、セルロース誘導体などの天然高分子樹脂；などから、上記範囲の T_g を有するものを選択すればよい。また、フルオレン環を有する共重合ポリエステル（例えば、カネボウ社製「O-PET」）、非極性シクロオレフィンポリマー（例えば、日本ゼオン製「Z E O N E X」）、側鎖に極性基を有するノルボルネン骨格の樹脂（例えば、J S R 製「ARTON」）、脂環式アクリル樹脂（例えば、日立化成社製「オブトレツツ」）などを用いてもよい。

【0103】

また、近赤外線吸収層には、フィルムの耐光性向上を目的として公知の紫外線吸収剤を含有させてもよい。この場合、例えば、近赤外線吸収層形成用の上記コーティング液に、紫外線吸収剤を添加する方法などが採用できる。

【0104】

近赤外線吸収層を、近赤外線吸収色素およびバインダー樹脂を溶解または分散させたコーティング液により形成する場合、該コーティング液に使用し得る溶剤は、上記近赤外線吸収色素および上記バインダー樹脂を均一に溶解または分散可能なものであれば、特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類；メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；テトラヒドロフランなどのフラン類；ジメトキシエタン；、 n -ヘキサン、 n -ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン原子含有炭化水素類、 N 、 N -ジメチルホルムアミドなどのアミド類；水；などが挙げられる。

【0105】

また、本発明においては、近赤外線吸収層にさらに HLB が 2～12 である界面活性剤

を0.01~2.0質量%含有させることが好ましい実施態様である。よって、例えば、上述のような近赤外線吸収層形成用コーティング液を用いて近赤外線吸収層を形成するのであれば、このコーティング液に、さらにHLBが2~12である界面活性剤をコーティング液の固形分に対し0.01~2.0質量%含有させることが好ましい。

【0106】

本発明においては、界面活性剤を配合しなくとも、近赤外線吸収層の耐熱性、耐湿性は十分発揮されるが、界面活性剤を添加することにより近赤外線吸収色素のバインダー樹脂への分散性が向上し、該近赤外線吸収層の塗工外観、特に、微小な泡によるヌケ、異物等の付着より凹み、乾燥工程でのハジキが改善される。さらには、界面活性剤は塗布乾燥時の加熱により表面にブリードすることにより、近赤外線吸収層の表面に滑り性が付与される。そのため、近赤外線吸収層あるいは反対面に表面凹凸を形成しなくともハンドリング性が良好となり、ロール状に巻取ることが容易になるなど有利な点がある。

【0107】

上記界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系の公知のものを好適に使用できるが、近赤外線吸収色素の劣化等の問題から極性基を有していないノニオン系が好ましく、特に、界面活性能に優れるシリコン系またはフッ素系界面活性剤が好ましい。

【0108】

シリコン系界面活性剤としては、ジメチルシリコン、アミノシラン、アクリルシラン、ビニルベンジルシラン、ビニルベンジルアミノシラン、グリシドシラン、メルカプトシラン、ジメチルシラン、ポリジメチルシロキサン、ポリアルコキシシロキサン、ヒドロジェン変性シロキサン、ビニル変性シロキサン、ビトロキシ変性シロキサン、アミノ変性シロキサン、カルボキシ変性シロキサン、ハロゲン化変性シロキサン、エポキシ変性シロキサン、メタクリロキシ変性シロキサン、メルカプト変性シロキサン、フッ素変性シロキサン、アルキル変性シロキサン、フェニル変性シロキサン、アルキレンオキシド変性シロキサンなどが挙げられる。

【0109】

フッ素系界面活性剤としては、4フッ化エチレン、パーフルオロアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸アミド、パーフルオロアルキルスルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカリウム塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルアルキル化合物、パーフルオロアルキルアルキルベタイン、パーフルオロアルキルハロゲン化物などが挙げられる。

【0110】

界面活性剤の含有量は、上記近赤外線吸収層中に0.01質量%以上2.0質量%以下含有させることが重要である。界面活性剤の含有量が少ない場合には、塗工外観や滑り性が不十分となる場合がある。一方、界面活性剤の含有量が多い場合には、近赤外線吸収層が水分を吸着し、色素の劣化が促進されやすくなる。本発明で用いる特定の接着性改質層を用いた場合、色素の劣化を抑制する働きがあるため、界面活性剤の適正な含有量範囲が広がるという有利な点がある。

【0111】

本発明においては、界面活性剤のHLBは2以上12以下であることが好ましい。HLBが低い場合には界面活性能の不足によりレベリング性が不足する。逆に、HLBが高い場合には、滑り性が不足するだけでなく、近赤外線吸収層が水分を吸着しやすくなり、経時安定性が不良となる。なお、HLBとはアメリカのAtlas Powder社のW. C. GriffinがHydrophil Lyophile Balanceと名付けて、界面活性剤の分子中に含まれる親水基と親油基のバランスを特性値として指標化した値で、この値が低いほど親油性が、逆に高いほど親水性が高いことを意味する。

【0112】

近赤外線吸収層形成用の上記コーティング液の濃度は、色素、バインダー樹脂、さらに

は、界面活性剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含む固形分濃度で5.0～50質量%とすることが好ましく、10～40質量%とすることがより好ましい。

【0113】

近赤外線吸収層形成用のコーティング液を塗布するに当たっては、公知の塗布方法が採用可能である。具体的には、塗布液を基材フィルム上に塗布する方法として例示した各方法や、ブレード法、オフセットグラビア法、マイクログラビア法などが挙げられる。

【0114】

上記コーティング液の塗布量は、乾燥質量（すなわち、近赤外線吸収層形成後の質量）で1.0～15.0 g/m²であることが好ましい。より好ましくは2.0～12.0 g/m²である。塗布量が上記範囲を下回ると、近赤外線域に必要な吸収量を得ようとした場合に、バインダー樹脂に対する色素の比率が大きくなってしまい、結果として耐熱性や耐湿性の低下を招くことがある。他方、塗布量が上記範囲を超えると、乾燥が不十分となり易く、残量溶剂量が多くなり、耐熱性や耐湿性が低下し易くなる（詳細は後述する）。また、塗布量が多いと、塗工斑などの塗工外観の欠陥が生じ易くなる。

【0115】

なお、近赤外線吸収層を上記コーティング液によって形成する場合、近赤外線吸収層中の残留溶剂量が5質量%以下、より好ましくは3質量%以下となるような乾燥条件を選択することが望ましい。

【0116】

一般にコーティングを行う場合、ブロッキングが生じないように乾燥する必要があるが、この場合、残留溶剤濃度は、ほぼ5質量%超7質量%以下の範囲となる。すなわち、近赤外線吸収層中の残留溶剂量が5質量%超7質量%以下の場合、近赤外線吸収層は見掛け上乾燥しており、ブロッキングも生じない。

【0117】

しかしながら、このような近赤外線吸収層を有するフィルムを高温高湿下に長時間放置した場合、残留溶剤の影響によってバインダー樹脂の見掛けのT_gが低下し、バインダー樹脂-近赤外線吸収色素間、該色素同士間、さらには残留溶剤-該色素間で相互作用が生じ易くなり、該色素が変性し易くなる。その結果、フィルムの分光特性や色調が変化し易くなる。

【0118】

なお、近赤外線吸収層中の残留溶剂量の下限値は0.01質量%であることが望ましい。近赤外線吸収層中の残留溶剂量を0.01質量%未満とすると、フィルムを高温高湿下に長時間放置した場合の近赤外線吸収色素の変性は高度に抑制可能となるが、他方、残留溶剂量を低減するために要する熱処理によって、近赤外線吸収色素が変性する場合がある。

【0119】

近赤外線吸収色素の変性を抑制しつつ、残留溶剂量を低減させるためには、2段階以上の多段階熱風乾燥工程を行うことが推奨される。

【0120】

第1段目の乾燥工程（恒率乾燥工程）では、熱風温度、乾燥時間、風速が重要である。具体的には、乾燥温度を30～80℃とすることが好ましい。乾燥温度が30℃未満では乾燥が不十分となりやすい。一方、乾燥温度が80℃を超えると、塗膜中の溶剤が不均一に蒸発するため、塗工斑が発生し易くなる。

【0121】

また、第1段目の乾燥工程における乾燥時間を、10秒以上120秒以下とすることが好ましい。乾燥時間が10秒未満であると、後段の乾燥工程で溶剤の蒸発量が多くなって、塗膜中の溶剤が不均一に蒸発するため、塗工斑が発生し易くなる。一方、乾燥時間が120秒を超える場合、溶剤の蒸発が抑制され、形成中の塗膜は粘着性のある状態で保持される。そのため、塗膜に異物が付着し、外観が悪化しやすくなる。

【0122】

さらに、第1段目の乾燥工程における風速を、0.5 m/秒以上30 m/秒以下とすることが好ましい。風速が0.5 m/秒未満では乾燥速度が遅くなり、乾燥に長時間を要するため、生産性が低下する。一方、風速が30 m/秒を超えると、塗膜中の溶剤が不均一に蒸発するため、塗工斑が発生し易くなる。

【0123】

第2段目以降の乾燥工程のうち、最も乾燥温度の高い乾燥工程（減率乾燥工程）は、近赤外線吸収層中の残留溶剤量を5.0質量%以下、好ましくは3.0質量%以下に減少させるために特に重要な工程であり、前記残留溶剤量は熱風温度、乾燥時間、風速によって制御でき、下記式（5）～（7）を同時に満足させることが好ましい。なお、下記式（5）～（7）において、風速の単位はm/秒、熱風温度の単位は℃、乾燥時間の単位は分、コート厚みの単位はμmである。

$$\text{風速} \times (\text{熱風温度} - 20) \times \text{乾燥温度} / \text{コート厚み} > 48 \quad \dots (5)$$

$$\text{熱風温度} : 80 \sim 180 \quad \dots (6)$$

$$\text{乾燥時間} : 0.083 \sim 60 \quad \dots (7)$$

【0124】

最も乾燥温度が高い乾燥工程における熱風温度は、第1段目の乾燥工程における熱風温度よりも高くし、80℃以上180℃以下の範囲とすることが好ましい。下限値は100℃がさらに好ましく、上限値は170℃がさらに好ましい。また、前記の熱風温度は、近赤外線吸収層を構成するバインダー樹脂のガラス転移温度以上であることが特に好ましい。乾燥温度が180℃を超えると色素の劣化が著しくなり、また、基材フィルムの変形が大きくなるなどの問題が発現しやすくなる。この工程での乾燥時間は、5秒以上60分以下とすることが好ましい。下限値は10秒がさらに好ましく、特に好ましくは20秒とする。一方、上限値は30分がさらに好ましく、特に好ましくは15分である。

【0125】

また最も乾燥温度が高い乾燥工程における熱風速度は、0.5～40 m/秒が好ましい。下限値は1.0 m/秒がさらに好ましく、特に好ましくは2.0 m/秒である。一方、上限値は30 m/秒がさらに好ましく、特に好ましくは20 m/秒である。

【0126】

このような多段階乾燥工程の採用により、近赤外線吸収色素の変性を抑制しつつ、残留溶剤量を低減させることができる。すなわち、第1段目の恒率乾燥工程では比較的マイルドな条件で乾燥を行うので、近赤外線吸収層形成用塗膜から溶剤が均一に蒸発して、均一な表面を有する近赤外線吸収層を形成させることができる。その結果、塗工斑の少ないフィルムを得ることが可能となる。近赤外線吸収フィルムでは、近赤外線吸収層の塗工斑は狭い面積において濃淡の差が大きい場合に特に目立つため、塗工斑の少ないフィルムが望ましいのである。なお、塗工斑の評価は、長尺の近赤外線吸収フィルムから15 cm四方にフィルム試料を切り出し、さらに5 cm四方に切り出した計9点の試料について、 L^* a^* b^* 表色系の L^* を測定し、9点の L^* の測定値の最大値と最小値の差により評価した。なお、 L^* の差が小さいほど、塗工斑が少ないことを意味する。本発明では、 L^* の差が2.0未満であれば実用上使用可能であるが、1.5以下がさらに好ましく、1.0以下が特に好ましい。そして、最も乾燥温度の高い減率乾燥工程では、残留溶剤量を減少させることで、バインダー樹脂中の近赤外線吸収色素の耐湿熱性をさらに改善することが可能となる。

【0127】

[近赤外線吸収フィルムの積層構成]

本発明の近赤外線吸収フィルムの積層構成例を図1～3に示す。なお、図1～3では、1が基材フィルム、2が接着性改質層、3が近赤外線吸収層を示している。図1や図2に示すように、近赤外線吸収層3は少なくとも1層あればよく、必ずしもフィルム両面に設ける必要はない。例えば、図2に示すように、基材フィルム1の両面に接着性改質層2を設け、片方の接着性改質層2の表面には近赤外線吸収層3を形成し、他方の接着性改質層2には、必要に応じて別途設けた粘着剤層（図示しない）を介して、近赤外線吸収層以外

の機能性付与層（例えば、紫外線吸収層、電磁波遮断層、ハードコート層、反射防止層など）を設けてもよい（これらの機能性付与層は図示しない）。

【0128】

また、上記近赤外線吸収層以外の機能性付与層を、粘着剤層を介して形成してもよい。これらの機能性付与層は、図1～3に示す構成のフィルムの近赤外線吸収層3上に形成してもよく、図1や図2に示す構成のフィルムの、近赤外線吸収層3を設けていない面側に形成してもよい。

【0129】

本発明の近赤外線吸収フィルムにさらに形成し得る他の機能性付与層について、代表例を挙げて説明する。例えば、本発明のフィルムがディスプレイ用途に適用される場合などでは、ディスプレイなどから放出される有害電磁波を除去する目的で、電磁波遮断層として、導電層を設けることができる。導電層としては、金属メッシュや透明導電薄膜が挙げられる。

【0130】

金属メッシュの場合、開口率が50%以上のものを用いることが望ましい。金属メッシュの開口率が低い場合には、電磁波遮断性は良好となるが、可視光線透過率が不十分となる場合がある。金属メッシュの具体例としては、電気伝導性の高い金属箔をエッチング処理してメッシュ状にしたもの、金属繊維や高分子繊維の表面に金属をめっき法などで付着させた繊維を用いた織物状のメッシュなどが挙げられる。金属メッシュに用い得る金属は、電気伝導性が高く、安定性が良好であれば特に限定されず、如何なる金属も用い得るが、加工性やコストの点で、銅、ニッケル、タングステンなどが推奨される。

【0131】

透明導電薄膜の場合は、十分な可視光線透過率を確保し得る透明性と、導電性を確保できる薄膜であれば特に限定されないが、例えば、酸化スズ、インジウム酸化物、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ビスマス、ITO（In-Sn複合酸化物）、FTO（フッ素をドーパした酸化スズ）などの金属酸化物から形成される薄膜を用いることが推奨される。

【0132】

透明導電薄膜の厚みは100 Å以上であって、1000 Å以下、より好ましくは500 Å以下であることが望ましい。透明導電薄膜の厚みが上記範囲を下回る場合には、該薄膜による層を用いた効果が十分に確保できない場合がある。他方、透明導電薄膜の厚みが上記範囲を超えると、該薄膜の着色のため、フィルムの色調が変化する傾向にある。

【0133】

なお、上記透明導電薄膜の導電率を高めて本発明のフィルムに適用する場合は、金属酸化物／金属／金属酸化物の如き3層以上の積層構造とすることが好ましい。金属を構成要素に含めることで、高い可視光線透過率を維持しながら、優れた導電性を確保することができる。積層する金属は、導電性向上の観点から、金、銀、およびこれらを含む化合物が好適である。この場合の透明導電薄膜の全厚みは、上述した透明導電薄膜の好適な厚みの範囲内とすることが好ましい。また、積層されている金属の厚みは、50 Å以上であって、200 Å以下、より好ましくは100 Å以下であることが望ましい。金属の厚みが上記範囲を下回る場合は、これを積層する効果が十分に確保されず、他方、上記範囲を超える場合は、フィルムの可視光線透過率が低下してしまう。

【0134】

透明導電薄膜を上記の如く積層構造とする場合であって、例えば、金属酸化物／金属／金属酸化物／金属／金属酸化物の如く5層とした場合などでは、中心の金属酸化物の厚みを、他の金属酸化物の厚みよりも大きくすることが好ましい。このような積層構造とすることで、透明導電薄膜全体の可視光線透過率が向上する。

【0135】

また、本発明のフィルムには、ハードコート層をさらに設けてもよい。ハードコート層は、鉛筆硬度が2H以上で、厚みが0.5～10 μmのものが好適である。ハードコート層の硬度が2H未満では、ハードコートとしての機能が不十分となる。また、ハードコー

ト層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 未満では十分なハードコート性が確保されず、 $10\mu\text{m}$ を越える場合は生産性の観点から好ましくない。

【0136】

ハードコート層の素材としては、公知の硬化性樹脂が用いられる。好ましくは、アクリレート系の官能基を有する樹脂である。硬化性樹脂の具体例としては、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコールなどの多官能化合物と（メタ）アクリレートなどとのオリゴマーまたはプレポリマーが挙げられる。

【0137】

上記の硬化性樹脂は、一般に反応性希釈剤と共に用いられる。反応性希釈剤としては、エチル（メタ）アクリート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能モノマーや、多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどが使用可能である。

【0138】

ハードコート層は、上記例示の硬化性樹脂と反応性希釈剤を含む組成物を硬化することで形成できる。硬化方法は特に限定されず、通常の硬化方法、例えば、加熱や、光（紫外線など）、電子線などを照射して硬化する方法が用い得る。

【0139】

例えば、電子線硬化法の場合は、コックロフトワルトン型、ハンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器から放出される $50\sim 1000\text{keV}$ 、好ましくは $100\sim 300\text{keV}$ のエネルギーを有する電子線などが使用できる。

【0140】

また、光硬化法の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプなどの光線から発する紫外線などが利用できる。なお、光硬化法を採用する場合は、硬化性樹脂と反応性希釈剤を含む組成物に、さらに光重合開始剤および光増感剤を含有させることが一般的である。例えば、光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類などの公知の光重合開始剤が、光増感剤としては、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィンなどの公知の光増感剤が使用可能である。

【0141】

また、本発明のフィルムには、視認性向上を目的として、最外部に反射防止層を設けてもよい。すなわち、上記反射防止層は、近赤外線吸収層や、該近赤外線吸収層以外の機能性付与層表面に形成することが望ましい。

【0142】

上記反射防止層としては、高屈折率層と低屈折率層から構成され、低屈折率層側が最表面となるように形成されたものが好ましい。低屈折率層を構成する素材としては、有機材料であっても無機材料であってもよいが、例えば、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaAlF_4 、 SiO_2 、 ThF_4 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnS 、 In_2O_3 、などの誘電体を用いるのが好ましい。これらの素材を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法などのドライコーティングプロセスや、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式などのウェットコーティングプロセスによって、低屈折率層を形成することができる。

【0143】

高屈折率層は、その表面に形成される低屈折率層よりも屈折率が高い層であればよく、近赤外線吸収層や、他の機能性付与層（紫外線吸収層、電磁波遮断層、ハードコート層など）が高屈折率層を兼ねていてもよい。これらの機能性付与層以外に別途高屈折率層を設ける場合には、該機能性付与層や接着性改質層よりも屈折率の高い層とする。高屈折率層の素材としては、有機材料であっても無機材料であってもよいが、高分子樹脂を用いることが好ましい。高屈折率層用の高分子樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましい。さらに、無機粒子を高分子樹脂中に分散させ、屈折率を高めることもできる。

【0144】

また、本発明のフィルムには、片面または両面に剥離可能な保護フィルムを積層したり、該フィルムの片面または両面に粘着剤層を形成し、さらに該粘着剤層に離型フィルムを積層してもよい。

【0145】

[近赤外線吸収フィルムの特性]

次に、本発明の近赤外線吸収フィルムの好適な特性について説明する。なお、これらの特性は、本発明のフィルムが上述の構成を採用することで確保可能である。

【0146】

本発明の近赤外線吸収フィルムは、上記の通り、近赤外線領域の吸収が大きなことが要求されると共に、可視光線領域の透過率が高いことが好ましく、具体的には、450～650 nmの波長域の光の透過率が55%以上、より好ましくは60%以上であり、且つ820～1100 nmの波長域の光の透過率が20%以下、より好ましくは15%以下であることが推奨される。

【0147】

本発明の近赤外線吸収フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターにおいては、前記したように、波長550～620 nmの範囲に極大吸収を有する色補正色素を用いて、550 nmから600 nmの波長域における透過率が10～60%となるように選択的に特定波長を吸収させ、かつ820 nmから1100 nmの波長域における透過率を20%以下とすることで、ディスプレイに表示される画像の色バランスを向上させることも可能である。550 nmから600 nmの波長域における透過率は、より好ましくは15～50%であり、特に好ましくは18～45%である。また、820 nmから1100 nmの波長域における透過率は、より好ましくは15%以下である。

【0148】

本発明の近赤外線吸収フィルムは、高温高湿下に長時間放置しても、その分光特性や色調の変化が極めて抑制されたものであり、具体的には、以下の特性を有することが好ましい。

【0149】

分光特性については、下式(1)で表される透過率の変化量V(%)の最大値が7%以下、より好ましくは5%以下であることが推奨される。

$$V = 100 \times |T_0(WL) - T_1(WL)| / T_0(WL) \quad \dots (1)$$

ここで、 $T_0(WL)$ および $T_1(WL)$ は、波長WLでのフィルムの透過率であり、温度60℃、相対湿度95%で500時間保管前($T_0(WL)$)、および該保管後($T_1(WL)$)に測定される値を意味し、WLは450 nm～1100 nmの各波長を表す。

【0150】

これはすなわち、温度:60℃、相対湿度:95%、時間:500時間の条件での保管前後のフィルムについて、450～1100 nmの各波長の光の透過率を測定した場合に、最も透過率の変化が大きな波長における変化量Vが7%以下、という意味である。変化量Vの最大値が上記上限値を超えると、フィルムを保管前後で見比べた場合に、色調の変化が顕著となる傾向にある。

【0151】

色調については、下式(2)で表される $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 b^* の差 Δb^* が-3以上3以下、より好ましくは-2以上2以下であることが推奨される。

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad \dots (2)$$

ここで、 b^*_0 および b^*_1 は、透過光により求められるフィルムの b^* であり、温度60℃、相対湿度95%で500時間保管前(b^*_0)、および該保管後(b^*_1)に測定される値を表す。なお、「 $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 b^* 」とは、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$ 色空間)で定められる b^* を意味する。

【0152】

Δb^* が上記範囲外の際には、フィルムを保管前後で見比べた場合に、色調の変化が顕著となる傾向にある。なお、 b^* は負に大きくなるほど青味が強くなり、正に大きくなるほど黄色味が強くなることを意味している。

【0153】

[近赤外線吸収フィルムの用途]

本発明の近赤外線吸収フィルムは、例えば、近赤外線吸収フィルターとしてプラズマディスプレイの前面に設置した場合、該ディスプレイから放射される不要な近赤外線を吸収する。よって、プラズマディスプレイ操作のリモコンが近赤外線方式の場合、該ディスプレイから放射される近赤外線に起因するリモコンの誤動作を防止できる。

【実施例】

【0154】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。なお、本実施例および比較例で得られた樹脂の酸価、およびフィルムの評価方法は、以下の通りである。また、本実施例・比較例で測定した各樹脂の分子量は、全てゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値(ポリスチレン換算値)である。

【0155】

<樹脂の酸価>

100℃、133Paの条件下で2時間乾燥した樹脂:0.2gを20mlのクロロホルムに溶解させ、濃度:0.1mol%のKOHエタノール溶液で滴定し、106g(1t)当たりの当量(eq/t)を求めた。なお、判定用の指示薬には、フェノールフタレインを用いた。

【0156】

<分光特性>

自記分光光度計(日立製作所製「U-2001型」)を用い、波長:1100~200nmの範囲で測定する。

【0157】

< b^* >

色彩色差計(日本電色工業社製「ZE2000型」)を用い、C光源で測定する。

【0158】

<環境安定性>

温度60℃、相対湿度95%の雰囲気中に試料を500時間放置し、その後上記の分光特性および b^* を測定し、上記式(1)を用いて透過率の変化量V(%)の最大値、および上記式(2)を用いて Δb^* を算出する。

【0159】

<塗工斑>

近赤外線吸収フィルムから15cm×15cmの大きさに試料を切り出し、さらにこの試料から5cm×5cmの9個の試料を切り出した。この9個の試料に対し、色彩色差計(日本電色工業社製「ZE2000型」)を用いて L^* (C光源使用)を測定し、それらの最大値と最小値との差を求めた。

【0160】

実施例 1

〔接着性改質樹脂の合成〕

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート：163質量部、ジメチルイソフタレート：163質量部、1,4-ブタンジオール：169質量部、エチレングリコール：324質量部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート：0.5質量部を仕込み、160℃から220℃まで、4時間かけてエステル交換反応を行った。

【0161】

次いで、フマル酸：14質量部およびセバシン酸：203質量部を加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで、255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、29Paの圧力で1.5時間反応させ、共重合ポリエステル樹脂(A-1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A-1)は、淡黄色透明であった。核磁気共鳴分析(NMR)で測定した組成、および重量平均分子量を表1に示す。

【0162】

次に、上記の共重合ポリエステル樹脂(A-1)のグラフト化を行った。攪拌機、温度計、還流装置および定量滴下装置を備えた反応器に、共重合ポリエステル樹脂(A-1)：75質量部、メチルエチルケトン：56質量部およびイソプロパノール：19質量部を入れ、65℃で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、無水マレイン酸：15質量部を上記ポリエステル溶液に添加した。

【0163】

次いで、スチレン：10質量部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル：1.5質量部をメチルエチルケトン：12質量部に溶解した溶液を、0.1ml/分の速度で上記ポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノール：5質量部を含有させた。次いで、水：300質量部とトリエチルアミン：15質量部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。

【0164】

その後、反応器の内温を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロパノール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により留去し、淡黄色透明の水分散グラフト樹脂(B-1a、接着性改質樹脂)を得た。この水分散グラフト樹脂(B-1a)について、上記方法で測定した酸価は1400eq/tであった。

【0165】

〔塗布液の調製〕

水分散グラフト樹脂(B-1a)の25質量%の水分散液：40質量部、水：24質量部およびイソプロパノール：36質量部を混合し、さらにプロピオン酸およびアニオン系界面活性剤を夫々塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(日産化学工業製「スノーテックスOL」、平均粒径40nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカ量で5質量%添加して塗布液(C-1)とした。

【0166】

〔基材フィルムの作製および接着性改質層の形成〕

固有粘度が0.62dl/gで、且つ粒子を実質的に含有していないPET樹脂ペレットを、133Paの減圧下、135℃で6時間乾燥した。その後、このペレットを二軸押出機に供給し、約280℃でシート状に熔融押出して、表面温度20℃に保った回転冷却金属ロール上で静電印加法により急冷密着固化させ、厚さ1400μmの未延伸PETシートを得た。

【0167】

この未延伸PETシートを、加熱されたロール群および赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して、一軸延伸PETフィルムを得た。

【0168】

次いで、上記塗布液 (C-1) をリバースロール法で PET フィルムの両面に乾燥後の塗布量が 0.6 g/m^2 になるように塗布した後、 80°C で 20 秒間乾燥した。乾燥後、引き続きテンターで、 120°C で幅方向に 4.0 倍に延伸し、さらにフィルムの幅方向の長さを固定した状態で、赤外線ヒーターによって接着性改質層を 260°C で 0.5 秒間加熱し、さらに幅方向の 3% の弛緩処理を 200°C 、23 秒間の条件で施し、接着性改質層を積層した基材フィルム (D-1) を得た。

【0169】

[近赤外線吸収層の形成]

表 2 に示す組成の近赤外線吸収層形成用コーティング液を調製した。このコーティング液を、接着性改質層を積層した基材フィルム (D-1) の片面にグラビアロールにより、乾燥後の塗布量で 7.0 g/m^2 になるように塗布し、 130°C で 1 分間熱風乾燥して、近赤外線吸収フィルム No. 1 を得た。この近赤外線吸収フィルム No. 1 の近赤外線吸収層では、バインダー樹脂に対するジモノウム塩系化合物の含有量は 3.4 質量%であった。

【0170】

上記近赤外線吸収フィルム No. 1 の評価結果を表 4 および図 4 に示す。なお、図 4 は、近赤外線吸収フィルム No. 1 の分光特性測定によって得られた透過率曲線である。

【0171】

実施例 2

接着性改質樹脂として、水分散グラフト樹脂 (B-1a) に代えて、下記的水分散グラフト樹脂 (B-1b) を使用した以外は実施例 1 と同様にして近赤外線吸収フィルム No. 2 を得た。この近赤外線吸収フィルム No. 2 の評価結果を表 4 に併記する。

【0172】

共重合ポリエステル樹脂 (A-1) : 75 質量部、無水マレイン酸 : 10 質量部、スチレン : 7 質量部、アクリル酸エチル : 8 質量部から、実施例 1 の水分散グラフト樹脂 (B-1a) と同様にして、水分散グラフト樹脂 (B-1b) を合成した。得られた水分散グラフト樹脂 (B-1b) について、上記方法で測定した酸価は 950 eq/t であった。

【0173】

実施例 3

実施例 1 の共重合ポリエステル樹脂 (A-1) と同様にして、表 1 に記載の NMR 測定による組成、および GPC による重量平均分子量を有する共重合ポリエステル樹脂 (A-2) を合成した。さらに、この共重合ポリエステル樹脂 (A-2) を用いた他は、実施例 1 の水分散グラフト樹脂 (B-1a) と同様にして、水分散グラフト樹脂 (B-2) を合成した。得られた水分散グラフト樹脂 (B-2) について、上記方法で測定した酸価は 1370 eq/t であった。

【0174】

接着性改質樹脂として、水分散グラフト樹脂 (B-1a) に代えて、上記水分散グラフト樹脂 (B-2) を用いた他は実施例 1 と同様にして、近赤外線吸収フィルム No. 3 を得た。この近赤外線吸収フィルム No. 3 の評価結果を表 4 に併記する。

【0175】

実施例 4

近赤外線吸収層に用いるバインダー樹脂を下記の共重合ポリエステル樹脂に変更した他は実施例 1 と同様にして、近赤外線吸収フィルム No. 4 を作製した。この近赤外線吸収フィルム No. 4 の評価結果を表 4 に併記する。

【0176】

[近赤外線吸収層形成用バインダー樹脂の合成]

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、テレフタル酸ジメチル : 136 質量部、イソフタル酸ジメチル : 58 質量部、エチレングリコール : 96 質量部、トリシクロデカンジメタノール : 137 質量部、三酸化アンチモン : 0.09 質量部を仕込み、 $170 \sim 220^\circ\text{C}$ で 180 分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を 245

℃まで昇温し、系の圧力を1~10 mmHgとして180分間反応を続け、共重合ポリエステル樹脂を得た。得られた共重合ポリエステルの固有粘度は0.40 dl/g、 T_g は90℃であった。また、NMR分析による共重合組成比は、酸成分100モル%に対して、テレフタル酸:71モル%、イソフタル酸:29モル%であり、アルコール成分100モル%に対して、エチレングリコール:28モル%、トリシクロデカンジメタノール:72モル%、であった。

【0177】

実施例5

近赤外線吸収層形成用のバインダー樹脂を下記のポリマーに変更した他は実施例1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 5を作製した。この近赤外線吸収フィルムNo. 5の評価結果を表4に併記する。

【0178】

[近赤外線吸収層形成用バインダー樹脂の合成]

反応容器にモノマーとして、 t -ブチルメタクリレート:60 g、酢酸エチル:120 g、メタノール:120 g、アゾビスイソブチロニトリル:0.51 gを入れ、窒素雰囲気下60℃で攪拌しながら8時間反応を行った。反応後、反応溶液をヘキサン中に投入してポリマーを再沈殿させて回収した。得られたポリマーの重量平均分子量は100,000であった。

【0179】

比較例1

共重合ポリエステル樹脂(A-1)と同様の方法で、表1に記載のNMRによる組成および重量平均分子量を有する共重合ポリエステル樹脂(A-3)を合成した。なお、共重合ポリエステル樹脂(A-3)について、上記方法で測定した酸価は50 eq/tであった。接着性改質層として、水分散グラフト樹脂(B-1a)に代えて、共重合ポリエステル樹脂(A-3)を用いた他は実施例1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 6を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 6の評価結果を表4に併記する。

【0180】

比較例2

水分散グラフト樹脂(B-1a)に代えて、下記の共重合アクリル樹脂(A-4)を用いた他は実施例1と同様にして、近赤外線吸収フィルムNo. 7を得た。ただし、塗布液中には、共重合アクリル樹脂(A-4)が溶解可能なようにブチルセロソルブを添加した。なお、共重合アクリル樹脂(A-4)について、上記方法で測定した酸価は2 eq/tであった。この近赤外線吸収フィルムNo. 7の評価結果を表4に併記する。

【0181】

[共重合アクリル樹脂(A-4)の合成]

反応容器に、モノマーとしてメタクリル酸メチル:42 g、アクリル酸エチル:17.4 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート:0.6 g、溶媒として酢酸エチル:120 g、メタノール:120 g、触媒としてアゾビスイソブチロニトリル:0.51 gを入れ、窒素雰囲気下60℃で攪拌しながら8時間反応を行った。反応後、反応溶液をヘキサン中に入れ、ポリマーを再沈殿させて共重合アクリル樹脂(A-4)を得た。この共重合アクリル樹脂(A-4)の重量平均分子量は100,000であった。

【0182】

参考例1

近赤外線吸収層に含有させる近赤外線吸収色素を、ジチオール金属錯体系化合物(三井化学社製「SIR-128」)のみに変更した以外は、実施例1と同様にして近赤外線吸収フィルムNo. 8を得た。この近赤外線吸収フィルムNo. 8の評価結果を表4に併記する。

【0183】

参考例2

表3に示す組成の近赤外線吸収層形成用コーティング液を用いた他は、実施例4と同様

にして近赤外線吸収フィルム No. 9 を得た。この近赤外線吸収フィルム No. 9 の評価結果を表 4 に併記する。

【0184】

【表 1】

	共重合組成 (モル%)		
	A-1	A-2	A-3
テレフタル酸	33	46	48
セバシン酸	30	—	—
イソフタル酸	33	46	48
5-ナトリウムスルホイソフタル酸	—	4	4
フマル酸	4	4	—
エチレングリコール	60	60	60
1,4-ブタンジオール	40	40	40
芳香族成分	66	96	100
重量平均分子量	18000	15000	19000

【0185】

表 1 において、各化合物の組成は、樹脂中のこれらの化合物に由来の成分の組成を表し、「芳香族成分」は、樹脂中の酸成分由来の成分 100 モル%中の、芳香族ジカルボン酸由来の成分量を表す。

【0186】

【表 2】

分類	近赤外線吸収層形成用 コーティング液の材料	配合量 (質量部)
近赤外線 吸収色素	ジイモニウム塩系化合物 (日本化薬社製「Kaysorb IRG-022」)	0.80
	フタロシアニン系化合物 (日本化薬社製「Excolor IR-1」)	0.20
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学社製「SIR-128」)	0.30
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学社製「SIR-159」)	0.10
バインダー 樹脂	フルオレン環を有する共重合ポリエステル樹脂 (カネボウ社製「O-PET OPN-IR」)	23.6
溶剤	メチルエチルケトン	25.0
	シクロペンタノン	25.0
	トルエン	25.0

【0187】

【表 3】

分類	近赤外線吸収層形成用 コーティング液の材料	配合量 (質量部)
近赤外線 吸収色素	ジイモニウム塩系化合物 (日本化薬社製「Kayasorb IRG-022」)	1.20
	フタロシアニン系化合物 (日本化薬社製「Excolor IR-1」)	0.30
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学社製「SIR-128」)	0.45
	ジチオール金属錯体系化合物 (三井化学社製「SIR-159」)	0.15
バインダー 樹脂	実施例4で合成した共重合ポリエステル樹脂	14.6
溶剤	メチルエチルケトン	28.0
	シクロペンタノン	28.0
	トルエン	28.0

【0188】

【表 4】

評価項目	近赤外線吸収フィルム No.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(a)	13	14	12	13	15	12	13	90	13
(b)	65	66	63	65	65	65	65	78	64
(c)	5	6	5	6	5	12	11	2	9
(d)	2.3	2.2	2.1	2.5	2.0	4.3	4.0	2.5	3.5
(e)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	—	8.2

【0189】

なお、表 4 において、評価項目 (a) ~ (e) は、次の通りである。(a) : 820 ~ 1100 nm の波長域の光の透過率、(b) : 450 ~ 650 nm の波長域の光の透過率、(c) : 上記透過率の変化量 V (%) の最大値、(d) : Δb^* 、(e) : バインダー樹脂に対するジイモニウム塩系化合物の含有量 (質量%)。

【0190】

表 4 に示すように、実施例に当たる近赤外線吸収フィルム No. 1 ~ No. 5 は、環境安定性評価において、分光特性の変化および色調の変化が抑制されており、近赤外線領域の吸収が大きく、可視光線領域の透過率も大きい。これに対し、比較例に当たる近赤外線吸収フィルム No. 6、7 は、環境安定性評価において、分光特性および色調の変化が大きい。

【0191】

また、近赤外線吸収フィルム No. 8 は、近赤外線吸収色素として、ジイモニウム塩系化合物を含有しない参考例であり、環境安定性評価結果は良好であるものの、近赤外線領域の吸収が劣っている。近赤外線吸収フィルム No. 9 は、近赤外線吸収色素であるジイモニウム塩系化合物の含有量が好適な範囲を超える参考例であり、近赤外線吸収フィルム No. 1 ~ 5 に比べると、環境安定性評価における分光特性および色調の変化が大きい。

【0192】

実施例 6

実施例 1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の近赤外線吸収層表面に、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて 380 Å の酸化スズ層を形成し、続いて DC マグネトロンスパッタ装置を用いて、200 Å の銀層を形成し、さらに前記方法で、410 Å の酸化スズ層を形成することにより、電磁波遮断層を設けた。電磁波遮断層形成後の近赤外線吸収フィルム No. 1 の表面抵抗は、約 $4 \Omega/\square$ であった。

【0193】

実施例 7

実施例 1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の、近赤外線吸収層を設けていない側の接着性改質層表面に、ハードコート層を設けた。ハードコート層は、エポキシアクリル樹脂：100 質量部にベンゾフェノン：4 質量部を加えた紫外線硬化型樹脂組成物を、バーコート法で上記接着性改質層表面に塗布し、80℃で5分間の予備乾燥後、500 mJ/cm² の紫外線照射により硬化させた。硬化後のハードコート層の厚みは 5 μm であった。

【0194】

実施例 8

実施例 1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の近赤外線吸収層表面に、厚み：9 μm の銅箔を、アクリル系紫外線硬化型接着剤を介して貼り合わせ、フォトレジストを用いて前記銅箔をパターンニングし、エッチング処理を施して電磁波遮断層を形成した。この際の銅箔線幅は約 15 μm、ピッチは 115 μm であり、開口率は 75 % であった。

【0195】

実施例 9

実施例 1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の、近赤外線吸収層をもうけていない側の接着性改質層表面に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（光重合性モノマー）：100 質量部、ジエトキシベンゾフェノン（光反応開始剤）：2 質量部、シリコーン系界面活性剤：1 質量部、メチルエチルケトン：50 質量部、酢酸エチル：50 質量部、およびイソプロパノール：50 質量部を含む塗布液をグラビアコーティング法により塗工し、高圧水銀灯によって 300 mJ/cm² で照射を行い、厚み：3.5 μm の硬化物層を形成させた。さらにこの層の表面に、電子ビーム加熱による真空蒸着法を用いて、MgF の薄膜層を形成し（厚み：0.1 μm）、反射防止層とした。このフィルムを、42 型ワイドプラズマディスプレイ（富士通株式会社製「PDS4211J」）の前面側に、反射防止層を視認側として設置したところ、外部光の著しい反射は認められなかった。

【0196】

実施例 10

42 型ワイドプラズマディスプレイ（富士通株式会社製「PDS4211J」）の前面板を取り外し、代わりに近赤外線吸収フィルム No. 1 を近赤外線吸収フィルターとして設置したところ、プラズマディスプレイ前面付近に設置した赤外線リモコン装置に誤動作は見られなかった。

【0197】

実施例 11

表 2 に示した近赤外線吸収層用のコーティング液にシリコーン系界面活性剤（ダウコーニング社製、ペイントッド 57、HLB=6.7）を 0.034 質量部加えた以外は、実施例 1 と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。得られた近赤外線吸収フィルムの分光特性は、820 nm から 1100 nm における最大透過率が 13 % であり、450 nm から 650 nm における最小透過率が 65 % であった。さらに、長尺の近赤外線吸収フィルムの連続 10 m の範囲において塗工面の外観を目視により観察したが、塗布層のヌケなどの欠陥は見られなかった。

【0198】

実施例 12

実施例 1 において、近赤外線吸収層用コーティング液を塗布した直後に、40℃で1分乾燥を行い、さらに 130℃で1分乾燥する 2 段階乾燥を行った以外は、実施例 1 と同様

にして長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。得られた近赤外線吸収フィルムの分光特性は、820 nmから1100 nmにおける最大透過率が13%であり、450 nmから650 nmにおける最小透過率が65%であった。また、作製した長尺の近赤外線吸収フィルムをフィルム長手方向に15 cm、幅方向に15 cmに切り出した。次いで、切り出した試料の表面を目視観察したが、塗工斑は見られなかった。さらに、切り出した試料を5 cm×5 cmに切り取り、計9つの試料を採取した。得られた9つの試料の L^* 値の最大値と最小値の差は0.6であった。

【0199】

参考例3

実施例12において、近赤外線吸収層を塗布した5秒後に130℃で1分乾燥する1段階乾燥方法を採用した以外は、実施例12と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを作製した。得られた近赤外線吸収フィルムの分光特性は、820 nmから1100 nmにおける最大透過率が13%であり、450 nmから650 nmにおける最小透過率が65%であった。また、実施例12と同様にして試料を切り出し、その表面を目視観察したところ、わずかに塗工斑が見られた。また、9つの試料の L^* 値の最大値と最小値の差は2.0であった。

【0200】

実施例13

実施例1で用いた表2に記載の近赤外線吸収層形成用コーティング液に、ネオン光発光波長付近に吸収にある色素（協和発酵工業製、SD-184）を0.067質量部含有させたこと以外は、実施例1と同様にして長尺の近赤外線吸収フィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムは、波長585 nmに選択的に急峻な吸収ピークを有し、かつ該波長における透過率が30%であること以外は、実施例1と同様の結果であった。

【0201】

実施例14

(1) 紫外線吸収剤含有マスターバッチの調整

乾燥させた、環状イミノエステル系紫外線吸収剤（サイテック社製、CYASORB UV-3638；2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)）10質量部、及び粒子を含有しないポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂（東洋紡績社製、ME553）90質量部を混合し、混練押出機を用いて熔融混練をし、ストランド状に口金ノズルから押出した。この時の押出温度は285℃であり、押出時間は7分であった。次いで、前記ストランドを水槽で冷却した後、カッティングしてマスターバッチのチップを作製した。

【0202】

(2) 接着性改質層が積層された基材フィルムの製膜

固有粘度が0.62 dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂の粒子を含有しないペレット（東洋紡績社製、ME553）90質量部と、前記の紫外線吸収剤含有マスターバッチ10質量部とを、135℃で6時間減圧乾燥（ 1.33×10^2 Pa:1 Torr）した後、押出機に供給した。押出機の熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂温度は280℃、その後のポリマー管では275℃とし、フラットダイの口金よりシート状にして押し出した。前記のフィルターは、ステンレス焼結体の濾材（公称濾過精度：10 μ m以上の粒子の除去率が95%）を用いた。また、フラットダイは樹脂温度が275℃になるようにした。前記のシート状に熔融押出した樹脂を、静電印加キャスト法により表面温度30℃のキャストイングドラム（ロール径400 ϕ 、Ra0.1 μ m以下）に巻きつけて冷却固化し、未延伸フィルムを作った。この時の吐出量は48 kg/hrであり、得られた未延伸シートは幅300 mm、厚さ1400 μ mであった。以下、実施例1と同様にして接着性改質層を両面に積層してなる長尺の基材フィルムを作製した。

【0203】

(3) 近赤外線吸収フィルムの作製

上記で得た接着性改質層を両面に積層した基材フィルムの片面に、実施例 1 と同様に近赤外線吸収層を設け、近赤外線吸収フィルムとした。

【0204】

(4) 耐光性試験

上記で得られた近赤外線吸収フィルムの耐光性の加速試験を行った。紫外線オートフェードメーター（スガ試験機社製、商品名「XL-75」）による照射試験を、ブラックパネル温度 63℃、湿度 50%、照度 50 W/m²、照射時間 24 時間の条件下で行い、該試験前後の試料の近赤外線領域の極大吸収波長における透過率を測定した。試験前の透過率を T とし、試験後の透過率を T₁ とした。該測定値から、下式 (8) で近赤外線吸収能残存率 R (%) を求めたところ、90% 以上であった。

$$R(\%) = T / T_1 \times 100 \quad \cdots (8)$$

【図面の簡単な説明】

【0205】

【図 1】本発明の近赤外線吸収フィルムの構成例を示す模式図である。

【図 2】本発明の近赤外線吸収フィルムの構成例を示す模式図である。

【図 3】本発明の近赤外線吸収フィルムの構成例を示す模式図である。

【図 4】実施例 1 で作製した近赤外線吸収フィルム No. 1 の分光特性を示すグラフである。

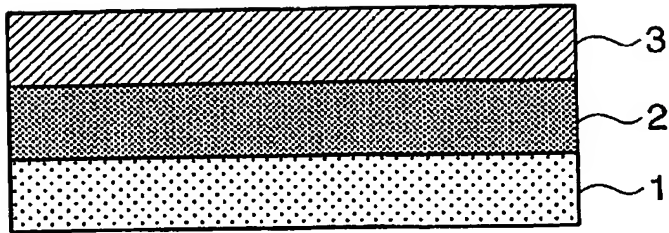
【符号の説明】

【0206】

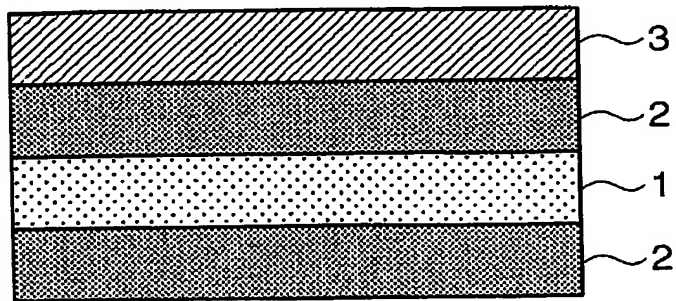
- 1 基材フィルム
- 2 接着性改質層
- 3 近赤外線吸収層

【書類名】 図面

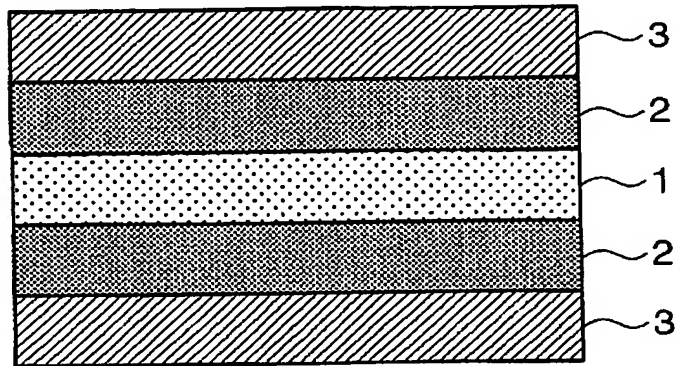
【図 1】



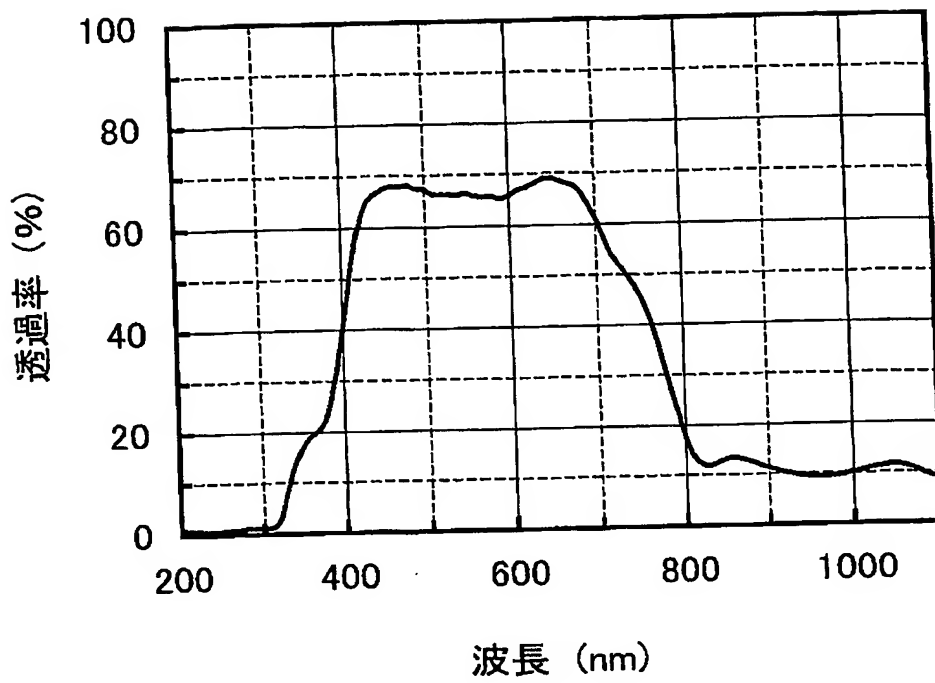
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温高湿下に長時間放置しても、分光特性および色調の変化が小さい近赤外線吸収フィルムおよびその製造方法、並びに該フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターを提供する。さらに、近赤外線吸収層の外観が高度に優れた近赤外線吸収フィルムおよびその製造方法、並びに該フィルムを用いたプラズマディスプレイ用前面フィルターを提供する。

【解決手段】 基材フィルムの少なくとも片面に、接着性改質層を介して近赤外線吸収層が形成された近赤外線吸収フィルムであって、前記接着性改質層は、酸価が 200 eq/t 以上の接着性改質樹脂を主成分とするものであり、前記近赤外線吸収層は、少なくとも 2 種の近赤外線吸収色素とバインダー樹脂を主成分とするものであることを特徴とする近赤外線吸収フィルムである。前記近赤外線吸収層には、HLB が 2 ～ 12 である界面活性剤が 0.01 ～ 2.0 質量%含まれていてもよい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 1 8 0 9 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社